

25 131-134

奇性波函数及其在原子能量计算中的应用

王新强

(重庆大学应用物理系, 重庆, 400044; 34岁, 男, 博士, 副教授)

0562.1

摘要 讨论了波函数在原点的奇异性问题及其与势场的关系, 指出在保证径向波函数平方可积, 即积分 $\int |R_l(r)|^2 r^2 dr$ 有限的前提下, 出现 $R_l(0) = \infty$ 的奇异性, 在物理上是可以接受的。然后, 将具有这种奇异性的波函数应用于类氦原子基态能量的计算, 并通过对结果的分析指出, 采用形如 $R_{s_0}(r) = Cr^s e^{-\frac{r}{a_0}}$ ($0 > s_0 > -1/2$) 的奇性径向波函数, 相当于将两电子间除屏蔽效应之外的关联作用, 等效为中心场 $-|Y|/r^2$ 的作用, 从而使基态能量的计算结果比 $s_0 = 0$ 时的结果有所改进。

关键词 奇性波函数; 电子关联; 类氦原子
中国图书资料分类法分类号 O562.1

原子. 能量

0 引言

量子力学中波函数的标准条件是: 连续、单值和有限^[1], 这是大家所熟知的, 但在一些特殊情况下, 这种标准条件显得过于严格, 比如在二维或带电粒子绕磁通管的情况下, 单值条件可以放弃^[2]; 而是否要求有限, 实际上是与势场形式有关, 有关这一点, Landau 和 Lifshitz^[3] 对中心场的情况做过比较全面的讨论, 其主要结果是:

1) 如果 $r \rightarrow 0$ 时势场 $U(r)$ 比 $1/r^2$ 更慢地趋于无穷大, 则有径向波函数 $R_l(r)$ 在原点附近的渐近行为与自由运动相同, 即 $R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^l \quad l = 0, 1, 2, \dots$ (1)
在这种情况下, $R_l(r)$ 处处有限, 包括原点在內。

2) 如果 $r \rightarrow 0$ 时势场 $U(r) \sim 1/r^2$, 则 Schrödinger 方程允许解的发散程度在 $r \rightarrow 0$ 时不快于 $1/r^{1/2}$, 即 $R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^s \quad s \geq -1/2$ (2)
在这种情况下, $R_l(r)$ 在原点是发散的。

3) 如果势场 $U(r)$ 比 $1/r^2$ 更快地趋于无穷大, 比如 $U(r) \sim -1/r^s, s > 2$, 则有

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{\frac{1}{2}(s-1)} \quad s > 2 \quad (3)$$

在这种情况下, $R_l(r)$ 在原点一般也是发散的。

由此可见, 上述三种情况中只有第一种情况能保证 $R_l(0)$ 有限, 在后两种情况下, $r = 0$ 为径向波函数的奇点, 但在所有的情况下, 乘积 $R_l(r)r$ 在 $r = 0$ 点都趋于零, 即

$$P_l(0) = R_l(r)r|_{r=0} = 0 \quad (4)$$

正是这一点保证了积分 $\int |R_n(r)|^2 r^2 dr$ 有限。也许有人会问: $R_n(0) = \infty$ 会不会给物理解释带来困难? 其实这种担心是多余的, 因为中心场中的运动问题, 可以归结为运动区域在一边受限制的(满足由(4)式表示的 $r=0$ 处的边界条件) 一个一维运动问题, 即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] P_n(r) = EP_n(r) \quad (5)$$

相应的几率分布函数为 $u_n(r) = |P_n(r)|^2 = |R_n(r)|^2 r^2$ (6)

因此, 尽管 $R_n(0) = \infty$, 但粒子出现在 $r=0$ 点几率 $u_n(0) = 0$, 这正是物理上所期待的。接下来的问题是: 奇性波函数有什么实际意义呢? 下面我们就类氦原子的基态能量计算来讨论这个问题。

1 奇性波函数在类氦原子基态能量计算中的应用

在只考虑电子间的屏蔽效应的情况下, 类氦原子的 Hamiltonian 通常被分为如下两部分:

$$H = H_0 + H_1 \quad (7)$$

其中 $H_0 = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - (Z - \beta) \frac{1}{r_i} \right]$ (8)

$$H_1 = \frac{1}{r_{12}} - \beta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9)$$

由此引入屏蔽参数 β , 此时可用 H_0 的本征态作为零级近似波函数, 或带参数 β 的试探波函数计算 H 的平均值 $E(\beta)$, 由 $E(\beta)$ 取极小值可定出 β , 对基态而言 $\beta = 5/16$, 这是大家熟知的结果。

如果我们进一步考虑, 由于另一个电子的存在, 其作用不仅只屏蔽了核电荷, 而且也改变了中心场的形式, 从而也改变了径向波函数的形式, 基于这种考虑, 可选择方案是将 H 分解为如下两部分 $H = H_0 + H_1$ (10)

其中 $H_0 = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - (Z - \beta) \frac{1}{r_i} + \frac{\gamma}{r_i^2} \right]$ (11)

$$H_1 = \frac{1}{r_{12}} - \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\beta}{r_i} + \frac{\gamma}{r_i^2} \right) \quad (12)$$

而且, H_0 的本征态同样可以解析求解, 其解为

$$\Psi_{nlm}(r_i) = R_{nlm}(r_i) Y_{lm}(\hat{r}_i), i = 1, 2 \quad (13)$$

$$R_{nlm}(r) = N_{nlm} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (14)$$

其中, N_{nlm} 为归一化系数, $L_n^s(x)$ 为连带的 Laguerre 多项式, 而

$$\rho = (2\sqrt{-2\epsilon_n})r \quad (15)$$

$$\epsilon_n = -\frac{(Z - \beta)^2}{2(n - l - s_l)^2} \quad (16)$$

$$s_l = \frac{1}{2} [-1 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8\gamma}] \quad (17)$$

这里我们只关心基态问题, 即取零级波函数为

$$\Psi_0(r_1, r_2) = \Psi_{100}(r_1) \Psi_{100}(r_2) \quad (18)$$

而 $\Psi_{100}(r) = R_{10}(r) Y_{00}(\hat{r})$ (19)

$$R_{l_0}(r) = Cr^l e^{-\frac{Z-\beta}{1+\gamma}r}, \quad s_0 = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1+8\gamma}) \quad (20)$$

在此波函数下, H 的平均值为 $E(\beta, \gamma)$, 由 $E(\beta, \gamma)$ 取极小值可求出 β 和 γ . 如果有 $0 > \gamma > -1/8$, 于是波函数在 $r=0$ 点上发散. 附表中列出了按上述思路计算出的类氢原子系列的基态能量以及相应的参数值. 表中的结果表明: 1) 选用 H_0 的本征态作试探波函数计算的基态能量, 的确比选用 H_0 的本征态作试探波函数的计算结果有所改进; 2) 所有的 γ 值都满足条件 $0 > \gamma > -1/8$, 即 $0 > s_0 > -1/2$, 径向波函数在 $r=0$ 点发散, 但却在该点附近平方可积. 人们自然会问: 为什么采用这种具有微弱奇异性的波函数会对原子能量计算有所改进呢? 下面将就此问题作一简要分析.

附表 类氢原子基态能量(in Hartree a. u.) 及参数值的计算结果

	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
E_0	-0.47266 []	-2.84766	-7.22266	-13.5977	-21.9729	-32.3477
E	-0.47887	-2.85421	-7.22929	-13.6043	-21.9794	-32.3544
β	0.44052	0.46071	0.46660	0.46939	0.47102	0.47209
s_0	-0.09808	-0.04494	-0.02910	-0.02151	-0.01706	-0.01413
γ	-0.04423	-0.02146	-0.01413	-0.01052	-0.00838	-0.00697
	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	Ne ⁸⁺	Na ⁹⁺	Mg ¹⁰⁺
*E_0	-44.7227	-59.0977	-75.4727	-93.8477	-114.223	-136.598
E	-44.7294	-59.1044	-75.4794	-93.8544	-114.229	-136.604
β	0.47285	0.47341	0.47384	0.47419	0.47447	0.47470
s_0	-0.01206	-0.01052	-0.00933	-0.00838	-0.00761	-0.00696
γ	-0.00596	-0.00521	-0.00462	-0.00415	-0.00377	-0.00346

* E_0 为 $s_0 = 0$ (或 $\gamma = 0$), $\beta = 5/16$ 时的计算结果.

2 讨 论

在实际的原子结构计算中, 总是要求 $R_{\omega}(r)$ 具有(1)式所描述的渐近行为, 从而排除 $R_{\omega}(0) = \infty$ 的可能^[4], 其根据是: 当 $r \rightarrow 0$ 时, 该电子将主要受到原子核的作用, 而其它电子的作用可以忽略, 即 $U(r) \sim -1/r$, 因而, 此时电子的行为应与类氢原子中的电子相同, 即具有(1)式所描述的渐近行为. 由于 $l \geq 0$, 所以, 总能保证 $R_{\omega}(0)$ 有限. 很显然, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 相对于原子核的作用来说, 其它电子的作用是非常小的, 无论任何不可能超过原子核的库仑场, 因此, 即使计及其它电子的作用, 精确的径向波函数 $R_{\omega}(r)$ 也将仍然具有(1)式所表示的渐近行为, 这就意味着在原点的无限小邻域内, 始终有 $R_{\omega}(r) \sim r^l$. 如果我们考虑原点的一个稍微大一点的邻域, 比如半径为 r_0 的区域 ($r_0 \ll 1$) 内 $R_{\omega}(r)$ 的行为, 那么, 有无其它电子的影响, 情况就应该有所不同. 对无其它电子影响的情况, 仍可设 $R_{\omega}(r) \sim r^l$; 当考虑其它电子的影响时, 我们不妨设 $R_{\omega}(r) \sim r^{l(r)}$ ($r \leq r_0$), 且当 $r \rightarrow 0$ 时 $s(r) \rightarrow l$, 这样仍能保证 $R_{\omega}(r)$ 具有(1)式所表示的渐近行为. 尽管 $s(r)$ 的具体形式是未知的, 但我们不难分析出其变化趋势. 当某个电子进入以原子核为中心半径为 r_0 的区域时, 由于该区域非常小, 强烈的库仑关联将把其它所有电子几乎都排除在该区域之外, 反过来这些电子的平均库仑排斥作用又会进一步将其推向原子核, 从而使其径向波函数随 r 趋于零而趋于零的速度有所减慢, 这意味在 $r < r_0$ 的区域内应该有 $s(r) < l_0$. 显然, 在实际计算中, 如果 $s(r)$ 是随 r 变化的函数, 则将给计

算带来很多麻烦,为了减少这种麻烦,我们可用平均值 \bar{s} 来代替 $s(r)$,相应地,径向波函数的渐近行为(1)式也就被修改为
$$R_{\alpha}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} r^{\bar{s}} \quad (21)$$

由于 $\bar{s} < l$,因此,对应于 $l=0$ 状态,必然会出现 $\bar{s} = s_0 < 0$ 的情况,从而导致 $R_{\alpha}(0) = \infty$ 的出现。

3 结束语

从前面的分析可见,当我们选用径向波函数(20)时,由于 $s_0 < 0$ 而使波函数在 $r=0$ 点出现的微弱的奇异性,相当于将一个电子对另一个电子的除了屏蔽效应以外的作用,等效为一个中心场 $-|\gamma|/r^2$ 的作用,从而在一定程度上考虑了电子间的关联效应,特别是在 $r=0$ 点附近的关联效应,因此,能量的计算结果相对于 $s_0=0$ (或 $\gamma=0$) 的情况有所改进。同时,从计算结果中我们也可看到,当 Z 从 1 增大到 12 时, s_0 从 -0.09808 变化到 -0.00696 ,能量的相对改进则从 1.3% 减小到 0.005%,说明随着 Z 的增大,关联效应的比重在减小,这是与物理事实相符的。

顺便指出, Tripathy 等人^[5]也曾用类似方法计算过氦原子系列的基态能量,而本文结果与之有所不同。笔者对具有微弱奇性的波函数在物理上存在的合理性所进行的分析,对正确认识这种波函数的实际应用价值是有益的。

参 考 文 献

- 1 Schiff L I. Quantum Mechanics(3rd ed). New York: McGraw-Hill, 1968. 34~40
- 2 Wilczek F. Fractional Statistics and Superconductivity. Singapore: World Scientific, 1990. 11~16
- 3 Landau L D, Lifshitz E M. Quantum Mechanics. New York: Pergamon, 1977. 140~143
- 4 赵伊君, 张志杰. 原子结构的计算. 北京: 科学出版社, 1987. 59~60
- 5 Tripathy D N, Padhy B, Raj D K. J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys. J. Phys. 1995, 28: L41~L46

A Singular Wavefunction and Its Application to Atomic Energy Calculation

Wang Xinqiang

(Department of Applied Physics, Chongqing University)

ABSTRACT The singularity of wavefunction at $r=0$ and its relation with the potential are discussed. It is pointed that, under the condition that the radial wavefunction is square integrable, the singularity of $R_{\alpha}(0) = \infty$ is physically acceptable. Then the wavefunction with such a singularity is used to calculate the ground state energies of helium-like atoms. By analysing the obtained results, we show that the using of singular radial wavefunction $R_{l_0}(r) = Cr^{\beta} e^{-\frac{Z-\beta}{1+\beta}r}$ ($0 > s_0 > -1/2$) is just to introduce a centrifugal potential $-|\gamma|/r^2$ to include the electron correlation effect on an average meaning, and can obtain better results than those in the case of $s_0=0$.

KEYWORDS singular wavefunction; electron correlation; helium-like atoms